

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-100672

(43)Date of publication of application : 15.06.1983

(51)Int.Cl.

C23C 13/00

C23C 13/08

(21)Application number : 56-198431

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 11.12.1981

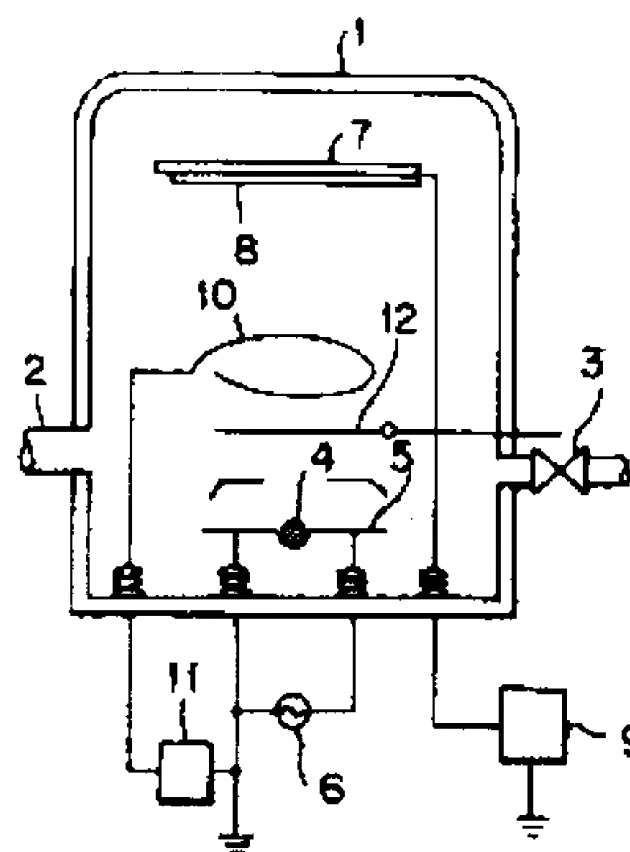
(72)Inventor : SAKAMOTO MASANORI
MIYAMURA MASATAKA
SUGIUCHI MASAMI
FUJIWARA YUKO

(54) METHOD AND DEVICE FOR FORMATION OF THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain thin films of good crystallinity without damaging the surface of substrates in a method for forming the thin films by ion plating by making the leaking electrons from an electric discharge area incident to the surface of the substrates.

CONSTITUTION: The inside of a vacuum chamber 1 is evacuated through an air releasing hole 2, and gaseous plasma or a gas for causing reaction with metal or compd. which is an evaporating material is supplied therein. The vapor source 5 in the chamber 1 is heated with an electric power source 6, by which the single substance of the metal or compd. 4 is evaporated. The vapor thereof is ionized in the glow discharge area generated around an exciting electrode 10 by a high-frequency power source 11. Such vapor is made incident acceleratively to a substrate 8, whereby a thin film is formed thereon. Here, positive and negative alternating voltages are applied upon the substrate 8 by an electric power source 9 and when the substrate 8 is of positive potential, leaking electrons are made incident to the substrate. The diffusive energy of atoms and molecules on the substrate is supplied by which the crystallization or bearing growth of the film is accelerated. Since energy is released spacially in a limited range when the electrons are made incident to the substrate with prescribed energy, the effect that the electrons give upon the substrate is small and the substrate is kept free from damaging.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLIPPEDIMAGE= JP358100672A

PAT-NO: JP358100672A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58100672 A

TITLE: METHOD AND DEVICE FOR FORMATION OF THIN FILM

PUBN-DATE: June 15, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAKAMOTO, MASANORI

MIYAMURA, MASATAKA

SUGIUCHI, MASAMI

FUJIWARA, YUKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP56198431

APPL-DATE: December 11, 1981

INT-CL (IPC): C23C013/00;C23C013/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain thin films of good crystallinity without damaging the surface of substrates in a method for forming the thin films by ion plating by making the leaking electrons from an electric discharge area incident to the surface of the substrates.

CONSTITUTION: The inside of a vacuum chamber 1 is evacuated through an air releasing hole 2, and gaseous plasma or a gas for causing reaction with metal or compd. whcih is an evaporating material is supplied therein. The vapor source 5 in the chamber 1 is heated with an electric power source 6, by which the single substance of the metal or compd. 4 is evaporated. The vapor thereof is ionized in the glow discharge area generated around an exciting electrode 10 by a high-frequency power source 11. Such vapor is made incident acceleratively to a substrate 8, whereby a thin film is formed thereon. Here, positive and negative alternating voltages are applied upon the substrate 8 by an electric power source 9 and when the substrate 8 is of positive potential, leaking electrons are made incident to the substrate. The diffusive energy of atoms and molecules on the substate is supplied by which the crystallization or bearing growth of the film is accelerated. Since energy is released spacially in a limited range when the electrons are made incident to the substrate with prescribed energy, the effect that the electrons give upon the subtrate is small and the substrate is kept free from damaging.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—100672

⑤ Int. Cl.³
C 23 C 13/00
13/08

識別記号

庁内整理番号
7537—4K
7537—4K

④ 公開 昭和58年(1983)6月15日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 薄膜形成法及びその装置

① 特 願 昭56—198431

② 出 願 昭56(1981)12月11日

⑦ 発 明 者 坂本正典

川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑧ 発 明 者 宮村雅隆

川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑦ 発 明 者 杉内政美

川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑦ 発 明 者 藤原祐子

川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑨ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑩ 代 理 人 弁理士 津国肇

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成法及びその装置

2. 特許請求の範囲

- 1 金属単体もしくは化合物の蒸気を、グロー放電域中を通過せしめてイオン化し、このイオン化された蒸気を基板表面に加速入射して、イオンブレーティングにより薄膜を形成する方法であつて、

前記の放電域からの陽性電子を、基板表面に入射させることを特徴とする薄膜形成法。

- 2 陽性電子の基板表面への入射を、該基板に正負交番電圧を印加して行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

- 3 陽性電子の基板表面への入射を、放電域に対して該基板に正の電圧を印加して行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

- 4 真空室と、該真空室内にあつて、金属単体もしくは化合物を蒸発する蒸発源と、該蒸発源と相対向して配設された基板もしくはその

ホルダと、前記蒸発源と基板もしくはそのホルダとの間に配設された陽起電極を具備する、イオンブレーティングによる薄膜形成装置であつて、

前記の基板に正負交番電圧を印加する為の電源を具備していることを特徴とする薄膜形成装置。

- 5 真空室と、該真空室内にあつて、金属単体もしくは化合物を蒸発する蒸発源と、該蒸発源と相対向して配設された基板もしくはそのホルダと、前記蒸発源と基板もしくはそのホルダとの間に配設された陽起電極を具備する、イオンブレーティングによる薄膜形成装置であつて、

前記の陽起電極に対して、基板に正の電圧を印加する為の電源を具備する薄膜形成装置。

- 6 陽起電極に高周波電力を供給する電源を具備する特許請求の範囲第4項又は第5項記載の装置。

- 7 蒸発源に対して、陽起電極に負の電圧を印

加する為の電源を具備する特許請求の範囲第4項又は第5項記載の装置。

8. 真空室内に、プラズマガス、又は金属単体もしくは化合物と反応する為の気体を供給するガス供給源を具備する特許請求の範囲第4項乃至第7項記載の装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、薄膜形成法及びその装置に係り、更に詳しくは、イオンブレーティングにより、基板に損傷を与えることなく、結晶性の良い薄膜を形成する方法及びその装置に関する。

電解めつき法に代わる、実質的に無公害のめつき法として、イオンブレーティングがある。

このイオンブレーティングは、プラズマガス或いは反応ガスを充填した真空室内で、蒸発源から発生した金属もしくは化合物の蒸気をイオン化した後、基板に向けて加速入射させて、該基板上に、これら金属もしくは化合物、或いは、該金属と気体との反応生成物の膜を形成するものであり、基板に負の電圧を印加して、基板の周

に必要な、原子、分子の拡散は、入射粒子の運動エネルギーによつて阻まれる。従つて、イオンブレーティングによれば、イオン化した蒸発物粒子の運動エネルギー、言い換えれば、基板に印加される負の電圧、或いは高周波コイルに供給される電力等を加減することによつて、所望の結晶相から成る膜が形成されることとなる。

ところが、基板印加電圧を増加させるなどして、イオン化した蒸発物粒子自体の運動エネルギーを高めると、入射粒子による基板のスパッタリング或いは形成されている膜の自己スパッタも同時に増加して、基板が損傷され、膜の結晶方位が乱れたり、形成速度が低下する。或いは膜が非晶質化するといった不都合が生ずる。そこで、基板を加熱することにより、膜の結晶化或いは方位成長化に必要な、原子、分子の拡散エネルギーを供給する方法も開発されたが、余り良好な結果は得られておらず、プラスチックフィルム等の耐熱性を欠く基板上に膜を形成するのは、実質的に不可能となつていた。

既にグロー放電域を形成し、イオンを加速入射する方法(直流法)、該直流法の蒸発源と基板との間に高周波コイルを挿入して真空室内においてもグロー放電を持続せしめる方法(高周波法)、その他にクラスターイオンビーム法、熱陰極法などが実用化されている。

このイオンブレーティングによれば、基板との付着強度が大である膜が形成される、複雑な形状の物体上にも、比較的均一厚さの膜を形成し得る、物質によつては、結晶性、結晶軸配向等を制御した膜が得られる等の効果が発揮される。この効果は、主として、イオン化した蒸発物を、電場により、基板に加速入射させることにより発現するものである。これをより微視的にみれば、イオン化した蒸発物粒子が電場により加速されて、得られた粒子の運動エネルギーが、基板のスパッタリングに費され、或いは基板上に入射した後に、基板上の拡散エネルギーに転換されることによつて発現されるものと考えられ、また、膜の結晶化或いは方位成長化

本発明者等は、従来のイオンブレーティングによる薄膜形成法が有していた上述の不都合を解消すべく鋭意研究した結果、基板に電子衝撃を与えて、基板上の原子、分子の拡散エネルギーを供給すると、この入射電子が膜の結晶成長に対して不純物として作用することなく、膜の結晶化或いは方位成長化を促進する。また、電子が所定の運動エネルギーを持つて基板或いは形成されている膜に入射した場合、以下に示す様に、入射電子が空間的に限定された範囲内でエネルギーを放出する為、基板に与える影響が少なく、基板損傷を起こすことがない。

即ち、入射電子は、自由電子の緩和時間 τ ($\approx 10^{-14}$ sec)程度の時間でエネルギーを失い散逸するが、入射電子の運動エネルギー E ($=1/2 meV^2$; me は電子の質量、 V は電子の速度を表わす)は、気体中の散乱により、高々 10^3 eV程度である。従つて、かかるエネルギーを有する電子が τ の間に運動する距離 $L = V\tau$ は、上記 $E = 1/2 meV^2$ から V を求めると、高々 10^{-10} m

(10^3 \AA) 程度となる。従つて、かかる運動距離によつては、基板が損傷されることなく、基板上の原子、分子の拡散を促進することを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明の目的は、イオンプレーティングにより、基板に損傷を与えることなく、結晶性の良い薄膜を形成する方法及びその装置を提供することにある。

即ち、本発明の薄膜形成法は、金属単体もしくは化合物の蒸気を、グロー放電域中を通過せしめてイオン化し、このイオン化された蒸気を基板表面に加速入射して、イオンプレーティングにより薄膜を形成する方法であつて、前記の放電域からの漏洩電子を、基板表面に入射させることを特徴とするものである。

本発明方法は、従来の直流法或いは高周波法等によるイオンプレーティングを改良したものであり、その最も特徴とするところは、放電域からの漏洩電子を基板表面に入射することにある。かかる漏洩電子の基板表面への入射によつ

て、基板表面もしくは該表面上に形成されている膜に電子衝撃が与えられ、原子、分子が拡散されることにより、基板を損傷することなく、膜の結晶化或いは方位成長が促進される。従つて、結晶性の良い薄膜を形成することができる。本発明方法は、特に、基板に負の高電圧を印加したり、基板を加熱する従来の方法と比べると、比較的低い電圧を印加すれば足り、或いは基板を加熱する必要がないことから、例えば、プラスチックフィルム上に薄膜を形成する場合に、とりわけ、有用な方法といえる。

前記の漏洩電子の基板表面への入射方法としては、(1)基板に正負交番電圧を印加して、基板が正電位となつているときに、漏洩電子を入射させる方法、(2)前記放電域に対して該基板に正の電圧を印加して、漏洩電子を入射させる方法、などが挙げられる。

前記の放電域とは、真空中；プラズマガス、又は、前記金属単体もしくは化合物の蒸気、或いは、該金属単体もしくは化合物と反応せしめ

る為には供給された気体などの分圧を含む大気圧以下の圧力を有する雰囲気中（通常は、圧力 $1 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 以下とされる）に、例えば高周波電力の供給により発生したグロー放電域であつても良く、又は、真空中で、負の電圧を印加された基板の周囲に発生するグロー放電域であつても良い。形成される薄膜は、前記金属単体もしくは化合物であつても良く、又はこれらと気体との反応生成物であつても良い。具体的には、コバルト、ニッケル、クロム、金、等の金属単体、酸化亜鉛、酸化ベリリウム、酸化タングステン、ニオブ酸リチウム、酸化バナジウム、酸化タンタル、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、等の酸化物、コバルト／クロム、鉄／ニッケルの合金、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム等のハロゲン化物、硫化亜鉛等の硫化物などが挙げられる。

本発明に用いる前記基板としては、例えば金属板、ガラス板、もしくは、ポリイミド樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリステレ

ン等の樹脂のフィルム、シートなどが挙げられるが、本発明方法を適用する被蒸着物質はこれに限定されず、その形状も、板状に限定するものではない。

かかる本発明の薄膜形成法を実施する為の装置としては、真空室と、該真空室内にあつて、金属単体もしくは化合物を蒸発する蒸発源と、該蒸発源と相対向して配設された基板もしくはそのホルダと、前記蒸発源と基板もしくはそのホルダとの間に配設された励起電極を具備する、イオンプレーティングによる薄膜形成装置であつて、前記の基板に正負交番電圧を印加する為の電源；又は、前記の励起電極に対して、基板に正の電圧を印加する為の電源；を具備することを特徴とするものが挙げられる。

これらの装置においては、前記励起電極に高周波電力を供給して、該電極の周囲でグロー放電域が発生し、或いは、蒸発源に対して、励起電極に負の電圧を印加し、これと基板に印加された正負交 電圧、もしくは基板に印加された、

励起電極に対して正の電圧とによつて、相対的に負の電圧が印加された状態の基板の周囲にグロー放電域が発生する。これらの何れの位置にグロー放電域が形成されても、前記の基板に正負交 電圧が印加され、或いは該基板に、励起電極に対して正の電圧が印加されることにより、前記放電域からの漏洩電子が、前記基板に入射されることとなる。

次に、添付した図面に即して、本発明の薄膜形成装置の構成を詳細に説明する。

第1図～第3図は、本発明装置の構成の一例を示した模式図である。

第1図の例では、真空室1の側壁部に、該真空室の排気系(図示せず)と接続した排気孔2、及び前記真空室内に、プラズマガス、又は蒸着物質である金属もしくは化合物と反応せしめる為の気体の供給源(図示せず)に接続するリークバルブ3が設けられている。

前記真空室1内には、蒸着物質である金属単体もしくは化合物4を蒸発する蒸発源5が設け

られており、室1と絶縁された状態で、加熱用電源6に接続されている。

この例では、電源6により蒸発源5を加熱して、金属単体もしくは化合物4を蒸発するのであるが、これらの蒸発手段はこれに限定されず、例えば電子線を用いる加熱手段などであっても良い。

第1図に戻ると、前記蒸発源5と相対向して、基板ホルダ7に取付けられた基板8が配設されており、室1と絶縁した状態で、該基板に正負交番電圧を印加する電源9と接続している。

前記基板と蒸発源との間には、励起電極10が配設されており、この例では、室1と絶縁した状態で、高周波電源11と接続している。12は、前記蒸発源から発生する蒸気を中断するためのシャッタである。

第1図と同一要素を同一符号で表わすと、第2図の例では、前記の、基板に正負交番電圧を印加する為の電源の代わりに、前記励起電極10に対して、前記基板8に正の電圧を印加する為

の電源13が設けられている。

次に、第2図と同一要素を同一符号で表わすと、第3図の例では、前記の高周波電源の代わりに、前記蒸発源5に対して、前記励起電極10に負の電圧を印加する為の電源14が設けられている。

実施例1

第1図で示した装置を用いて、本発明方法により、酸化亜鉛の薄膜を形成した。

即ち、まず、脱気孔2を介して真空室1内の真空度が 1×10^{-6} torr程度となるまで排気した後、リークバルブ3から酸素ガスを供給して、真空室内の作業圧力を $10^{-8} \sim 10^{-4}$ torrに保持した。

次いで、電源11より13.5MHzの高周波電力を励起電極(RFコイル)10に供給して、該コイルの周囲にグロー放電域を発生させた。

次に、蒸発源5を加熱して、該蒸発源上に載置された亜鉛4を蒸発させた。また、電源9より、第4図に示した波形を有する正負交 電圧

を基板に印加して、しかる後シャッタ12を開けてイオンブレーティングを行なつた。

第4図において、 T_1 は、基板に正の電圧 V_1 が印加される時間であり、グロー放電域の漏洩電子、或いは該放電域で生成した亜鉛酸化物の負イオンが、基板に加速入射される。第4図の T_2 は、基板に負の電圧 V_2 が印加される時間であり、グロー放電域で生成した亜鉛酸化物の正イオンが、基板に加速入射される。

亜鉛酸化物の負イオンもしくは、漏洩電子、又は亜鉛酸化物の正イオンの加速エネルギーは、印加時間 T_1 又は T_2 における電圧 V_1 、 V_2 を加減することにより調節される。また、 T_1 と T_2 との比によつて、基板への電子衝撃による加熱効果を調節することができる。

次に、真空室内の酸素圧力を 10^{-4} torrとし、RF電力を300Wとして、基板8として配設されたポリイミドフィルム(基板温度40℃)上に、 $V_1 = 100$ V、 $T_1 = 5$ ms、 $V_2 = -100$ V、 $T_2 = 5$ msの条件で、20分間に亘つてイオンブレーディ

ングを行ない、フィルム上にZnOの膜厚1 μ mの薄膜を形成した。

かくして得られたZnO薄膜について、X線回折(ディフラクトメータ法)を用いて、結晶配向を調べたところ、良好なC軸配向性を示した。またポリイミドフィルム基板には何等損傷が認められなかつた。

比較例として、正負交番電圧の条件を $V_1 = -300$ V、 $T_1 = 0$ secとした(従来の直流法に準じた方法)以外は、前記実施例と同一の原料及び方法により、ポリイミドフィルム上にZnO薄膜を形成した。かくして形成された薄膜は、2 μ mと、上記実施例により得られたZnO薄膜と比べて約2倍の膜厚を有するものであつたが、X線回折の結果、ZnOのC軸配向性は全く認められなかつた。また、基板であるポリイミドフィルムの炭化、亀裂などが生じた。

次に、 $V_1 = -300$ Vとした以外は、上記比較例と同一の原料及び方法によりZnO薄膜を形成したところ、基板の損傷は著しく軽減されたが、

に向つて、常に陽極電子が入射される。一方、アース電位にある蒸発源5から発生し、グロー放電域で正イオン化した蒸着物質は、基板がアース電位より低い電位にあれば基板に向かつて加速入射される。

今、高周波電源11の周波数を f 、従つてRFコイル10に印加される電圧を V_{RF} とし、コイル10に対して基板8に印加される電圧を V_B とすると、蒸発源5に対する基板8の電位 V_g は、次式:

$$V_g = V_{RF} + V_B = \hat{V}_{RF} \sin 2\pi ft + V_B$$

で表わされ、 V_g および V_{RF} の時間(t)-電圧(V)関係図は、第5図のようになる。そこで、第5図において、 T_1 で示した時間においては、基板8がアース電位よりも低い電位となり、このとき、蒸着物質の正イオンが基板に加速入射される。また、第5図中 T_2 で示した時間においては、基板8に放電域の陽極電子のみが入射されることとなる。

まず、蒸着物質4として、金属ベリリウムを用い、排気孔2から、真空排気して、真空室内

ZnOのC軸配向性は、不良であつた。また、基板として、ポリイミドフィルムの代わりにガラス板を用い、基板温度を250℃として、上記比較例と同一の原料及び方法によりZnO薄膜を形成したところ、ZnOのC軸配向性は良好となつていた。

すなわち、本発明方法によれば、基板を加熱することなく、比較的低電圧の印加により、結晶性の良好な薄膜が形成される。しかも、基板の損傷が極微であり、基板加熱を必要としないために、従来、困難とされていた、プラスチック基板上への薄膜形成が容易に行なえるという利点がある。

実施例2

第2図で示した装置を用いて、本発明方法により、酸化ベリリウム薄膜を形成した。

即ち、電源11から高周波電力を供給される励起電極(RFコイル)10に対して、電源13により基板8に正の電位を印加する。従つて、グロー放電中は、RFコイル周辺の放電域から基板

を 10^{-6} torr程度の真空度とした後、リークバルブ3より酸素ガスを導入して定常圧約 10^{-4} torrとなる様に調整した。次に、電源11よりRFコイルに、 $\hat{V}_{RF} = 800$ Vの高周波電圧を印加し、また、基板8に $V_B = 300$ Vの電圧を印加し、RF電力100 Wの条件下($T_1/T_2 = 0.14$)で、基板8として配設されたポリエステルフィルム上に、基板温度を室温として、5分間で酸化ベリリウムの薄膜を形成した。

かくして得られたBeO薄膜の膜厚は0.5 μ mで、BeO結晶のC軸が膜面に垂直に配向しているものであつた。

比較例として、前記 V_g を常に一定の負電圧-100 V、RF電力50 Wの条件下の、従来のイオンプレーティング法により、同様に酸化ベリリウム薄膜を形成した。得られた薄膜は、BeO結晶のC軸配向を示すX線回折線が微弱的なものであつた。また、RF電力を100 Wに代えて薄膜を形成すると、C軸配向を示すX線回折線は2倍程度の高さとなつたが、 V_g を-200 V以下、

又はRF電力を150W以上とすると、ポリエステル基板の熱損傷が起こり、均一な膜を得ることができなかつた。

以上述べたところから明らかな様に、本発明方法によれば、基板に熱損傷を与えることなく、結晶性の高い薄膜を得ることができる。これは、放電域からの游離電子を基板に入射させることにより、形成されている膜の金属粒子に拡散エネルギーを与えているために、イオン bombardment による基板の熱損傷を回避して、入射イオンに高いエネルギーを付与したのと同様の効果を得ることができるためと推察される。従つて、本発明方法は、プラスチックフィルム等、比較的熱損傷を受け易い基板上に薄膜を形成する方法として、とりわけ有利なものである。

4. 図面の簡単な説明

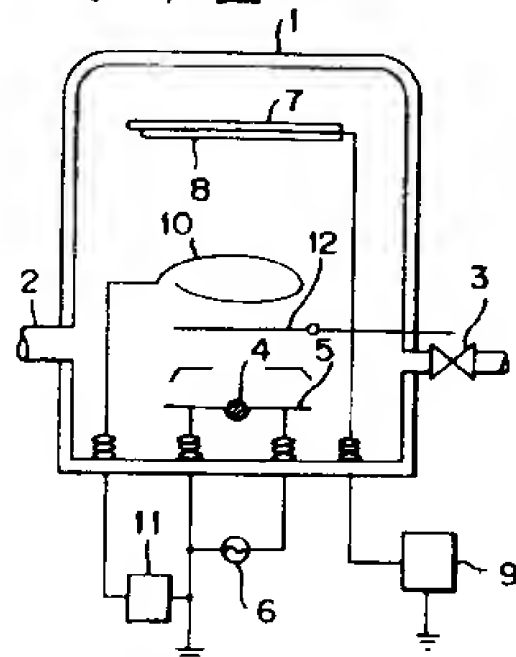
第1図～第3図は、本発明の薄膜形成装置の構成の一例を示した模式図である。

第4図及び第5図は、「実施例」において、本発明方法により薄膜を形成するに際して、基

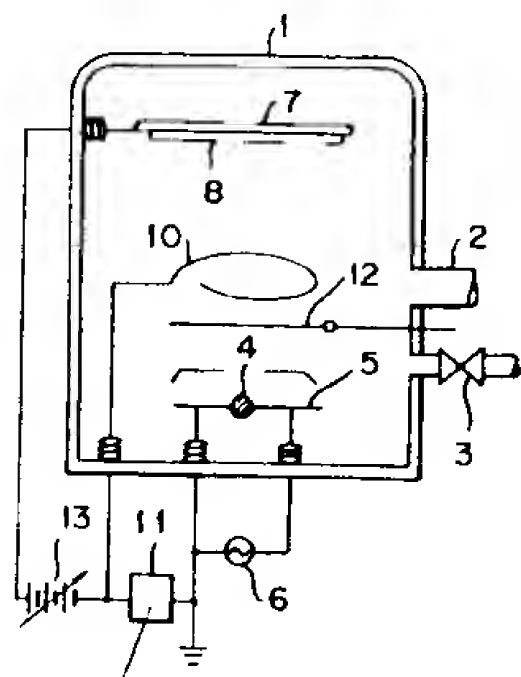
板に印加された電圧の波形を示した図（時間－電圧関係図）である。

- | | |
|---------------|------------|
| 1 … 真空室、 | 2 … 排気孔、 |
| 3 … リークバルブ、 | 4 … 蒸着物質、 |
| 5 … 蒸発源、 | 6 … 加熱用電源、 |
| 7 … 基板ホルダ、 | 8 … 基板、 |
| 9 … 正負交番電圧電源、 | 10 … 励起電極、 |
| 11 … 高周波電源、 | 12 … シャッタ、 |
| 13, 14 … 電源。 | |

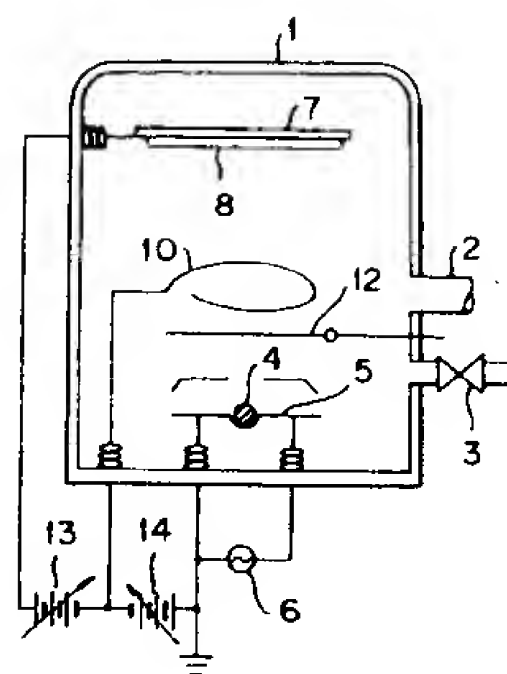
第1図



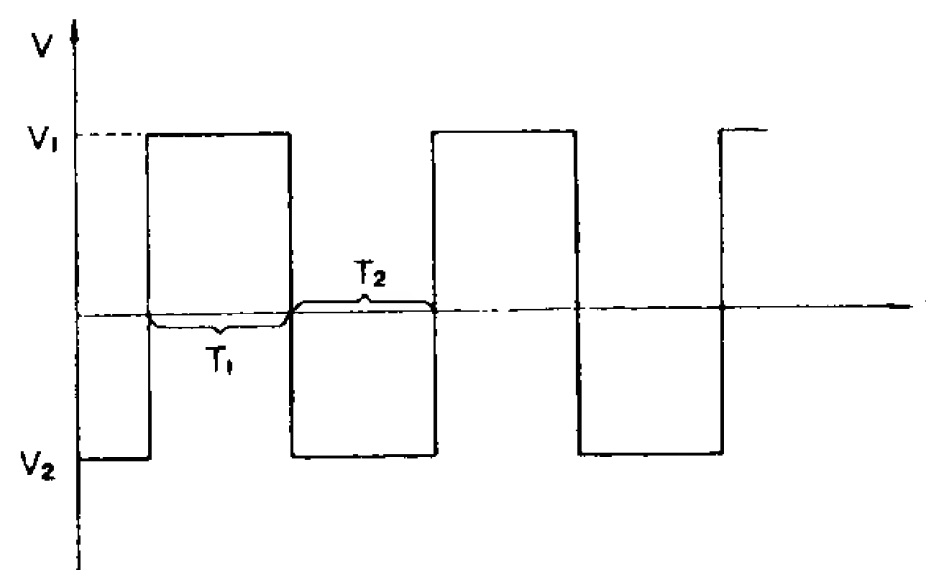
第2図



第3図



第 4 図



第 5 図

